

Löst man aber etwa 5 g Azohydrazon in etwa 100 cem Alkohol und erhitzt einige Minuten zum Sieden, so fallen braungelb gefärbte Kryställchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren bei 163—164° schmelzen, nachdem bei 159° Sintern eintrat. Die Analyse ergab, daß hier ein Körper vorliegt, der 1 Molekül Alkohol weniger enthält als sein Ausgangsmaterial.

0.248 g Sbst.: 0.5956 g CO₂, 0.105 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 20 cem N (26°, 741 mm). — 0.3006 g Sbst.: 0.1952 g AgJ.

C₂₁H₂₂O₄N₄ — C₇H₆O = C₁₄H₁₆O₃N₄. Ber. C 65.5, H 4.6, N 16.1, OC₇H₅ 12.93.
Gef. » 65.5, » 4.7, » 16.2, » 12.45.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol ergab 346 und 354 statt 348. Dieser 1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester ist in Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert daraus leicht. Momentan löst er sich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Die weitere Untersuchung über diese und andere Derivate der Glutaconsäure und des Glutaconsäureesters ist im Gange, und es wird bald a. a. O. ausführlich darüber berichtet werden.

716. K. A. Hofmann und K. Ott: Zur Kenntnis der Sulfoxyde und Sulfine.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

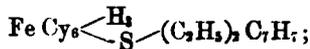
(Eingegangen am 4. Dezember 1907.)

Bei unseren Versuchen über das Verhalten von Thionylchlorid gegen Ferrochlorid und Ferrichlorid suchten wir die betreffenden Lösungen durch Ligroin aus amerikanischem Petroleum zu fällen; es schied sich sofort ein rotviolettes Öl ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die nähere Untersuchung führte zu dem Schlusse, daß eine Verbindung von Ferrichlorid mit einem Sulfoxyd entstanden sei, und zwar konnte aus der quantitativen Analyse gefolgert werden, daß ein Kohlenwasserstoff von der Größe C₇ oder C₈ mit dem Thionylchlorid in Reaktion getreten war. Wir wiederholten den Versuch, indem wir an Stelle des Ligroins Kahlbaumsches Heptan, gleichfalls aus amerikanischem Petroleum stammend, verwendeten, und gelangten zu einer gut krystallisierten Verbindung C₁₄H₁₄SO. FeCl₃, die sich als Ferrichlorid-Ditolylsulfoxyd erwies, das auch aus Toluol, Thionylchlorid und Eisenchlorid erhalten wurde. Schließlich konnten wir auch das Vorkommen von Toluol im Heptan aus amerikanischem Petroleum nachweisen durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 15°, wobei Dinitrotoluol in einer Ausbeute von 3.6% entstand. Übr-

gens fand auch Sidney Young ¹⁾ im amerikanischen Petroleum in den zwischen 90—110° übergehenden Fraktionen Toluol.

Die krystalline Struktur und die auffallende Beständigkeit des Ferrichlorid-Sulfoxydes veranlaßte uns weiter zu forschen, inwiefern Ferrichlorid für die Bildung und Charakteristik der Kohlenstoffverbindungen mit vierwertigem Schwefel brauchbar sei. Es ergab sich, daß aus Benzylsulfid und Benzylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid das bisher unbekannte Tribenzylsulfinchlorid in vorzüglicher Ausbeute entsteht und in Form seiner beiden schön krystallisierten Eisenchlorid-Additionsprodukte $(C_7H_7)_3S \cdot Cl \cdot FeCl_2$ und $[(C_7H_7)_3S \cdot Cl]_2 \cdot FeCl_2$ abgeschieden wird. Noch allgemeiner verwendbar als Eisenchlorid erwies sich für die Isolierung von Sulfinen auch der aliphatischen Reihe Ferrocyanwasserstoff. Die Körper: Tribenzylsulfinferrocyanid, $FeC_7H_7 \left\langle \begin{smallmatrix} H_3 \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle (C_7H_7)_3$; Dibenzyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid

$FeC_7H_7 \left\langle \begin{smallmatrix} H_3 \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle (C_7H_7)_2 C_4H_9$; Diäthylbenzylsulfinferrocyanid,



Diäthyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid, $FeC_7H_7 \left\langle \begin{smallmatrix} H_3 \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle (C_2H_5)_2 C_4H_9$; Tri-

äthylsulfinferrocyanid, $FeC_7H_7 \left\langle \begin{smallmatrix} H_3 \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle (C_2H_5)_3$, wurden als krystallisierte Salze erhalten, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Thionylchlorid auf »Heptan aus Petroleum« bei Gegenwart von Ferrichlorid.

Zu dem zwischen 96.5° und 97.5° überdestillierten Heptan gaben wir eine Lösung von Ferrichlorid in Thionylchlorid; aus der Lösung fiel alsbald ein blutrotes, zähflüssiges Öl aus, das nach einiger Zeit zu einem schwarzen Körper erstarrte, der ziemlich spröde, vollkommen undurchsichtig und von krystallinischer Struktur ähnlich dem Gußeisen war. Schmp. 60.5°.

0.1554 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1265 g Sbst.: 0.0259 g Fe₂O₃. — 0.1440 g Sbst.: 0.0834 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄SOFeCl₃. Ber. C 42.75, H 3.56, S 8.12, Fe 14.21.
Gef. » 43.09, » 3.65, » 8.26, » 14.33.

Beim Erhitzen mit warmem Wasser zerfällt der Körper in Ferrichlorid und Tolylsulfoxyd, in Chloroform löst er sich ziemlich leicht

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 198, 175.

mit intensiv rotvioletter Farbe auf; das Absorptionsspektrum zeigt zwei Bänder in Rot und Orange bei 660—680 $\mu\mu$ und 520—618 $\mu\mu$, sowie in Blau nach Violett von 440 $\mu\mu$ ab vollkommene Absorption.

Die gleiche Verbindung $C_{14}H_{14}SO \cdot FeCl_3$ entsteht auch aus Toluol, Thionylchlorid und Eisenchlorid, wie durch Schmelzpunkt und Analyse festgestellt wurde. Zersetzt man die Ferrichloridverbindung mit Natronlauge und äthert aus, so erhält man einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin sich mit dem von Parker ¹⁾ hergestellten Di-*p*-tolylsulfoxyd identisch erwies. Die Reaktion zwischen dem käuflichen Heptan, Thionylchlorid und Eisenchlorid beruht demnach sicher auf der Anwesenheit von Toluol oder allenfalls auch Hydrotoluol in dieser Petroleumfraktion, was durch die Abscheidung von Dinitrotoluol bestätigt wurde. Nitriert man nämlich das Heptan mit kalter Salpeterschwefelsäure, wobei nach Markownikoff ²⁾ ausschließlich aromatische Bestandteile angegriffen werden, so erhält man in einer Ausbeute von 3.6% Dinitrotoluol.

Die Anlagerung von Eisenchlorid an Sulfoxyde scheint ganz allgemeiner Natur zu sein, wenigstens erhielten wir aus Benzylsulfoxyd und Eisenchlorid, sowie aus Phenylsulfoxyd und Eisenchlorid bezw. aus Benzol, Thionylchlorid und Ferrichlorid ganz ähnliche Körper, die auch ein ähnliches Verhalten zeigten.

II. Tribenzylsulfverbindungen.

1) Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid, (C_7H_7)₃S Cl · FeCl₃.

Man löst 1 Mol. Ferrichlorid in möglichst wenig Äther und gibt dazu eine Lösung von 1 Mol. Benzylsulfid in 1 Mol. Benzylchlorid; in kurzer Zeit beginnt eine reichliche Krystallabscheidung, die nach zwei Stunden beendet ist. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper aus Alkohol um. Schöne, hellgelbgrüne, rhombenförmige Blättchen, die häufig Zwillingsbildung zeigen. Schmp. 98.5°.

0.2113 g Sbst.: 0.3880 g CO₂. — 0.2452 g Sbst.: 0.1122 g BaSO₄. — 0.2585 g Sbst.: 0.2943 g AgCl. — 0.2268 g Sbst.: 0.0359 g Fe₂O₃.

$C_{21}H_{21}S Cl_4 Fe$. Ber. C 50.09, S 6.36, Cl 28.23, Fe 11.13.

Gef. » 50.08, » 6.28, » 28.18, » 11.07.

Mol.-Gew. Ber. 503. Gef. ebullioskopisch in Chloroform 483, 500.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Äther. Durch Wasser wird er bald in Eisenchlorid und Tribenzylsulfinchlorid zersetzt. Mit wenig Wasser wird die Hälfte

¹⁾ Diese Berichte 23, 1844 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 162.

des Eisenchlorids entzogen, und es entsteht das orangefarbene Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid.

2) Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid,
 $[(C_7H_7)_2S_2Cl]_2FeCl_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten folgendermaßen: Zu der ätherischen Lösung von 1 Mol. Ferrichlorid fügt man 1 Mol. Benzylsulfid und etwas mehr als 1 Mol. Benzylchlorid und läßt eine halbe Stunde lang stehen. Hierauf schüttelt man mit wenig Wasser durch, wobei sich sofort ein schön orangefarbener, ausgezeichnet krystallisierter Körper abscheidet. Sobald die Krystallabscheidung beendet ist, saugt man sofort ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach.

Rhombenförmige, dicktafelige Krystalle vom Rhombenwinkel ca. 98° ; optisch zweiachsig mit diagonaler Auslöschung; die Symmetrieebene geht durch die kürzere Diagonale; senkrecht zur Symmetrieebene liegt die Ebene der optischen Achsen. Stark glänzende Flächen. Schmelzpunkt unregelmäßig zwischen $97-107^\circ$ unter Zersetzung.

0.1903 g Sbst.: 0.4194 g CO_2 , 0.0906 g H_2O . — 0.3950 g Sbst.: 0.2197 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{42}S_2Cl_5Fe$. Ber. C 59.74, H 4.98, S 7.60.
 Gef. » 60.10, » 5.29, » 7.64.

Ausbeute $85-90\%$.

Das Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid entsteht auch durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylsulfid in Gegenwart von Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Darstellung gibt man zu einer Lösung von 10 g Benzylsulfid in 6—7 g Thionylchlorid nach und nach 4.5 g wasserfreies Ferrichlorid. Wenn die Schwefeldioxydentwicklung vorüber ist, gießt man die braune Flüssigkeit in eine Mischung von Alkohol und Äther. Identifizierung durch Krystallform und Analyse.

0.1920 g Sbst.: 0.4189 g CO_2 .

Ber. C 59.74. Gef. C 59.51.

Das Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid ist luftbeständig, wird aber durch Wasser binnen einiger Minuten in Eisenchlorid und Tribenzylsulfinchlorid gespalten. Chloroform nimmt die Hälfte des Tribenzylsulfinchlorids fort und läßt das hellgrüne Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid ausfallen.

3) Tribenzylsulfinchlorid-Platinchlorid, $[(C_7H_7)_2S_2Cl]_2Pt$.

Wie mit den übrigen Sulfinchloriden gibt Platinchloridchlorwasserstoffsäure auch mit dem bislang unbekanntem Tribenzylsulfinchlorid ein charakteristisches Salz. Versetzt man nämlich die wäßrige Lösung der Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid-Verbindungen mit Platinchlorid-

chlorwasserstoffsäure, so fällt sofort ein rötlichweißes Krystallpulver aus, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Schmp. 186°.

0.1901 g Sbst.: 0.0945 g BaSO₄. — 0.2736 g Sbst.: 0.0528 g Pt.

C₄₂H₄₂S₂Cl₆Pt. Ber. S 6.29, Pt 19.13.

Gef. » 6.84, » 19.29.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

4. Tribenzylsulfinjodid, (C₇H₇)₃SJ.

Versetzt man die durch Ammoniak in geringem Überschuß von Eisen befreite Lösung der Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchloridverbindungen mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumjodid, so scheidet sich ein weißlichgelber Niederschlag ab, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Hellgelbes, an der Luft bräunlich werdendes Pulver vom Schmp. 75°.

0.2260 g Sbst.: 0.4543 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₂₁H₂₁SJ. Ber. C 54.54, H 4.545.

Gef. » 54.82, » 4.700.

Tribenzylsulfinjodid ist in Chloroform leicht löslich, zerfällt aber in der Chloroformlösung zum Teil in Benzylsulfid und Benzyljodid; mit Benzol erwärmt, zerfällt es ebenfalls langsam in diesem Sinne.

5. Tribenzylsulfinferrocyanid, (C₇H₇)₃SFeCy₆H₃.

Zu der durch Ammoniak von Eisen befreiten Lösung des Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorids gibt man eine überschüssige Menge von mit Schwefelsäure angesäuerter klarer Ferrocyanalkaliumlösung; sofort entsteht ein rein weißer Niederschlag, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Der feinpulvrige krystallinische Körper zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. .

0.3150 g Sbst.: 0.0503 g Fe₂O₃, 0.1460 g BaSO₄.

C₂₇H₂₄N₆FeS. Ber. Fe 10.71, S 6.15.

Gef. » 11.18, » 6.34.

Das Tribenzylsulfinferrocyanid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Im Gegensatz zu der schnellen Bildung von Tribenzylsulfinchlorid in Anwesenheit von Ferrichlorid verhalten sich Benzylsulfid und Benzylchlorid allein sehr träge; auch beim Erhitzen von Benzylsulfid und Benzylchlorid auf 110° während 10 Stunden entsteht kein Tribenzylsulfinchlorid, während nach dreiwöchentlichem Stehen einer Lösung von Benzylsulfid in Benzylchlorid nur Spuren von Tribenzylsulfinsalz nachzuweisen waren. Etwas besser aber wie das Chlorid bildet sich das Sulfinjodid aus Benzylsulfid und Benzyljodid. Eine

ätherische Lösung äquimolekularer Mengen von Benzylsulfid und Benzyljodid enthielt nach 6—7-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler neben viel unverändertem Sulfid und Benzyljodid circa 6—10 % Sulfinjodid, welches als Ferrocyanid ausgefällt und identifiziert wurde.

0.0715 g Sbst.: 0.0288 g BaSO₄, 0.0112 g FeO₃.

C₂₇H₂₄N₆SFe. Ber. S 6.15, Fe 10.71.

Gef. » 5.80, » 10.95.

III. Darstellung von gemischten Sulfinen mit Hilfe von Ferrichlorid.

Die Tatsache, daß Eisenchlorid einen so bedeutenden Einfluß auf die Bildung von Tribenzylsulfinchlorid ausübt¹⁾, veranlaßte uns, die Methode auf ihre allgemeinere Brauchbarkeit zu prüfen. Gleichzeitig suchten wir dabei zu erfahren, ob Ferrocyanwasserstoffsäure auch mit anderen Sulfinen schwer lösliche Salze bildet.

Darstellung von Dibenzyl-benzoyl-sulfinferrocyanid,



Zu der Lösung von 1 Mol. Benzylsulfid in absolutem Äther gaben wir 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. Ferrichlorid, ließen eine halbe Stunde stehen, fällten dann mittels verdünntem Ammoniak das Eisen aus und versetzten das Filtrat vom Eisenhydroxyd mit angesäuerter Ferrocyanalkaliumlösung. Sofort entstand ein rein weißer Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde.

0.1238 g Sbst.: 0.2752 g CO₂. — 0.2140 g Sbst.: 0.0340 g N₂. — 0.1618 g Sbst.: 0.0734 g BaSO₄, 0.0171 g Fe₂O₃.

Ber. C 60.67, N 15.73, Fe 10.49, S 5.99.

Gef. » 60.63, » 15.90, » 10.58, » 6.21.

Ferner ließen wir auf Benzylsulfid Tertiär-Butylchlorid, auf Äthylsulfid Tertiär-Butylchlorid und Benzylchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid, sowie auf Benzylsulfid und Äthylsulfid-Äthylbromid bei Gegenwart von Ferribromid wirken und stellten die Ferrocyanide her. Folgende Sulfinferrocyanide wurden der quantitativen Analyse unterzogen.

1. Dibenzyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid, (C₇H₇)₂(C₄H₉)S.FeCy₆H₃.
2. Diäthyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid, (C₂H₅)₂(C₄H₉)S.FeCy₆H₃.
3. Diäthyl-benzylsulfinferrocyanid, (C₂H₅)₂(C₇H₇)S.FeCy₆H₃.
4. Dibenzyläthylsulfinferrocyanid, (C₇H₇)₂(C₂H₅)S.FeCy₆H₃.
5. Triäthylsulfinferrocyanid, (C₂H₅)₃S.FeCy₆H₃.

¹⁾ Quecksilberjodid beschleunigt nach Th. S. Hilditch und Sam. Smiles (Chem. Zentralbl. 1907, II, 1322) die Bildung von Alkylsulfinjodid.

Diese Sulfinferrocyanide sind mit Ausnahme des Triäthylsulfinferrocyanids in kaltem Wasser schwer lösliche Salze, die sich zum Teil aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

Bei der Darstellung der vorhin beschriebenen Sulfine insbesondere des Tribenzylsulfinchlorids spielt das Ferrichlorid wie erwähnt eine sehr wesentliche Rolle, indem es die für sich nur äußerst langsam verlaufende Anlagerung von Benzylchlorid an Benzylsulfid beschleunigt. Diese Wirkung beruht auf der Bildung einer Additionsverbindung zwischen Eisenchlorid und dem Sulfide, deren Existenz man nachweisen kann an der eigentümlichen Farbenänderung, welche eine ätherische Lösung von Eisenchlorid auf Zusatz von Benzylsulfid zeigt. Die für die ätherische Lösung von Ferrichlorid charakteristischen Streifen in Orange zwischen 583—594 $\mu\mu$ und in Grünblau zwischen 510 und 521 $\mu\mu$ verschwinden, dagegen verbreitert sich die in blauviolett gelegene Absorption je nach der Konzentration über Grünblau bis Gelb, wodurch die Farbe der Lösung für das unbewaffnete Auge von gelb nach blutrot verschoben wird. In ganz ähnlicher Weise wirkt auch Äthylsulfid auf die ätherische Lösung von Eisenchlorid. Daß eine Reaktion zwischen dem Ferrichlorid und dem Sulfid vor sich geht, ist auch daraus zu entnehmen, daß aus der ätherischen Lösung von Eisenchlorid und Sulfid allmählich Eisenchlorür sich abscheidet. Wahrscheinlich ist das erste Produkt zwischen Sulfid und Ferrichlorid eine Verbindung $\begin{matrix} R_1 > S < FeCl_2 \\ R_2 > < Cl \end{matrix}$, auf die dann das Benzylchlorid unter Bildung von Sulfinchlorid + Eisenchlorid wirkt. Ferribromid reagiert erheblich langsamer in dem angegebenen Sinne.

717. Edmund O. von Lippmann: Über ein Vorkommen von Quercit.

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

Während des vorvergangenen, sehr heißen Sommers beobachtete ich zufällig am Stumpfe einer kürzlich gefällten Eiche, die auf einer sonnigen Lichtung nächst Kissingen stand, zwischen dem Holze und der Rinde (die sich etwas abgehoben hatte) eine feste Ausscheidung von krystallinischem Aussehen und deutlich süßem Geschmacke. Die wäßrige Lösung zeigte, mit Hefe versetzt, nur schwache Gärung, und das entfärbte Filtrat schied beim vorsichtigen Konzentrieren und Verdunsten ohne weiteres schöne, farblose Krystalle ab, die sich als reiner